

3/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009289182

WPI Acc No: 1992-416591/199251

Sintered ceramic spray granulate prodn. - by spraying ceramic dross into  
liq. cooling medium, removing granules, then freeze drying

Patent Assignee: BERGAKADEMIE FREIBERG (BERG-N)

Inventor: MORITZ T; REETZ T

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4118752	A	19921210	DE 4118752	A	19910606	199251 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4118752 A 19910606

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4118752	A		5	C04B-035/00	

Abstract (Basic): DE 4118752 A

Sintered ceramic spray granulate (I) of spherical particulate form with ave. particle size of 0.04-0.4 mm is claimed, in which the bulk density of the texture-free, density gradient-free granulate in ratio to spray dried granulate under the same spraying conditions is less than 0.95. Prod. of (I) is also claimed.

USE/ADVANTAGE - (I) can be used in the mfr. of oxide and dispersion ceramics e.g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr oxide, SiO, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. It is of high purity.

Dwg.0/0

Derwent Class: L02

International Patent Class (Main): C04B-035/00

International Patent Class (Additional): B01D-001/18



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 18 752 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 04 B 35/00**  
B 01 D 1/18  
// C 04 B 35/10, 35/48,  
35/58, 35/56

⑳ Aktenzeichen: P 41 18 752.0  
㉔ Anmeldetag: 6. 6. 91  
㉕ Offenlegungstag: 10. 12. 92

DE 41 18 752 A 1

㉚ Anmelder:  
Bergakademie Freiberg, O-9200 Freiberg, DE

㉚ Erfinder:  
Reetz, Teja, Prof. Dr.sc.nat., O-8019 Dresden, DE;  
Moritz, Tassilo, Dipl.-Ing., O-9200 Freiberg, DE

⑤4 **Sinterfähiges keramisches Sprühgranulat und Verfahren zu dessen Herstellung**

⑤7 Bekannte keramische Granulate sind entweder nicht rund oder weisen Dichtegradienten und/oder Texturen auf. Es soll ein staubfreies keramisches Granulat mit guter Rieselfähigkeit, das sich durch eine dichtegradientfreie und texturfreie Struktur auszeichnet und bei der keramischen Preßformgebung vollständig zerstört wird sowie ein zur Herstellung dieses Granulates geeignetes Granulierungsverfahren entwickelt werden.

Das keramische Granulat ist ein keramisches Sprühgranulat kugelförmiger Teilchenform mit einer mittleren Teilchengröße von 0,04 bis 0,4 mm, wobei erfindungsgemäß die Schüttdichte des Sprühgranulates in Relation zum unter gleichen Sprühbedingungen sprühgetrockneten Granulates kleiner 0,95 ist. Dieses keramische Sprühgranulat ist erfindungsgemäß herstellbar, indem der keramische Schlicker in ein flüssiges Kühlmedium eingesprüht, vorzugsweise periodisch eingesprüht, wird, die eingefrorenen Materialien vom Kühlmedium abgetrennt und auf bekannte Weise gefriergetrocknet werden.

Das Granulat ist aus keramischen Pulvern herstellbar, die in Schlickerform nach dem Sprühtrocknungsverfahren granulierbar sind.

DE 41 18 752 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein sinterfähiges keramisches Sprühgranulat aus Pulvern hoher Feinheit sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Nach dem Verfahren sind alle keramischen Pulver granulierbar, die in Schlickerform nach dem Sprühtrocknungsverfahren granulierbar sind. Das sinterfähige keramische Sprühgranulat findet entsprechend der eingesetzten Pulver bei der Herstellung von Oxid- und Dispersionskeramiken wie beispielsweise von  $Al_2O_3$ , Zirkonoxid-,  $SiC$ -,  $Si_3N_4$ -Keramiken Anwendung.

Pulver hoher Feinheit mit großer spezifischer Oberfläche und gleichzeitig hoher Reinheit führen zu erheblichen Problemen während der Herstellung und Weiterverarbeitung. So eignen sich diese Pulver aufgrund ihrer unbefriedigenden Rieselfähigkeit nicht zur Verdichtung auf automatischen Pressen, da häufig auch Texturen und Lagenbildung eintreten. Für die technisch sinnvolle Weiterverarbeitung sind derartige Pulver deshalb zu granulieren (Krause, Berger, Schulle, Pause: Technologie der Keramik, Bd. 2, S. 58, Verlag für Bauwesen Berlin).

Die Forderung nach einem agglomeratfreien Gefüge des Sinterkörpers und der erforderlichen Granulierung des Pulvers zur rationellen Verarbeitung stehen konträr gegenüber und lassen einem geeigneten Granulierungsverfahren eine erhebliche Bedeutung zukommen. Dieses muß unter hoher Reproduzierbarkeit mechanisch stabile Granulate von hoher Schüttdichte und mit guter Rieselfähigkeit ergeben, welche sich unter vollständiger Zerstörung verpressen lassen (Matje, P.; Martin, H. P.; Schwetz, H. A.: Keramische Zeitschrift 38 (1986) 4, S. 189).

Bekannt sind Granulierungsverfahren über das Versprühen keramischer Schlicker und die Verdunstungstrocknung der flüssigen Phase. Im Verlauf dieser Sprühtrocknung entstehen jedoch harte Granulate mit meist hohlkugelförmiger Morphologie oder deutlichen Dichtegradienten in radialer Richtung. Aufgrund dieser Eigenschaften erfordern diese Granulate bei der Formgebung sehr hohe Preßdrücke, um eine vollständige Zerstörung der Hohlkugeln und eine Ausfüllung der Hohlräume mit Bruchstücken zu gewährleisten. Andernfalls wird der Dichtsinterprozeß im Anschluß an die Formgebung erschwert. Weiterhin tritt bei zu trockenen Granulaten als Folge des spröde-elastischen Verhaltens der Körner eine große Rückdehnung nach dem isostatischen Pressen auf. Die beim Sprühen erreichten Korngrößen sind vom Trocknertyp und von den verfahrenstechnischen Parametern abhängig. Im allgemeinen liefern Düsenzerstäuber eine mittlere Korngröße von 250 µm und Scheibenzerstäuber eine mittlere Korngröße von etwa 150 µm (Hülseberg, D.: Keramikformgebung, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, S. 94).

Die Nachteile der Hohlkugelbildung werden vermieden durch Aufbaugranulation entweder durch mechanisches Abrollen vorgebildeter Granulatkeime in einer Pulverschüttung oder durch Wirbelbettgranulierung. Im ersteren Fall werden Granulate mit deutlichen Texturen erhalten, die unter Druckbelastung zu einem schalenförmigen Abplatzen der aufgebauten Schichten führen. Im Wirbelbett hergestellte Granulate weisen aufgrund der hohen mechanischen Belastung während des Herstellungsprozesses eine hohe Druckfestigkeit auf, welche die Ursache einer hohen Restporosität und verminderten Festigkeit der Keramik darstellt.

Als weiteres Granulierungsverfahren ist die Druck- oder Preßgranulierung bekannt. Das Preßgranulieren erfolgt in der Weise, daß die Pulver durch eine geeignete Granulierflüssigkeit formbar gemacht und mechanisch gepreßt werden. Dazu verwendet man beispielsweise Brikettierwalzen, Siebgranulatoren, Walzenkompaktierer oder Granulierkoller. In der Keramik wird die Pressgranulierung oft auch dadurch realisiert, daß feucht vorgepreßte Massen, z. B. auf Vakuumpressen erzeugte Preßlinge oder auf Filterpressen gewonnene Filterkuchen nach dem Trocknen wieder stückig gemacht, gebrochen und gesiebt werden (Krause, Berger, Schulle, Pause: Technologie der Keramik, Bd. 2, S. 59, Verlag für Bauwesen Berlin). Neben einer hohen Festigkeit der Granulate führt die unregelmäßige Granulatform zu einer erhöhten Grünlings- und Sinterkörperporosität und damit zu einer Verschlechterung von Keramikeigenschaften. Eigenschaften ausgewählter Granulate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Verfahrensparameter von Granulierungsverfahren der Keramik

Granulierungsverfahren	Teilchen- durchmesser in µm	Form	Feuchte in %	Schüttdichte in Relation zur Sprühtrocknung
Brikettier-Sieb-Granulierung	0,1 – 2	splittrig	1 – 5	1,2 – 1,4
Walzenkompaktierung	0,1 – 2	splittrig	5 – 10	1,2 – 1,4
Tellergranulierung	1 – 10	kugelig	10 – 20	1,1 – 1,3
Sprühtrocknung	0,04 – 0,4	kugelig z. T. hohl	0 – 0,5	1
Mischgranulierung	1 – 5	kugelig	10 – 20	1,1 – 1,3
Wirbelschichtgranulierung	0,2 – 2	kugelig	0 – 8	1,3 – 1,6

(Grunert: Granulierung von Materialien der technischen Keramik, Silikatechnik, Berlin 31, 1980, 8, S. 235)  
Granulate mit einer Schüttdichte in Relation zur Sprühtrocknung von kleiner 1 sind nicht bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein staubfreies keramisches Granulat mit guter Rieselfähigkeit, daß sich durch eine dichtegradientfreie und texturfreie Struktur auszeichnet und bei der keramischen Preßformgebung vollständig zerstört wird sowie ein zur Herstellung dieses Granulates geeignetes Granulierungsverfahren zu entwickeln.

Die technische Aufgabe wird durch ein keramisches Sprühgranulat kugliger Teilchenform mit einer mittleren

Teilchengröße von 0,04 bis 0,4 mm, wobei erfindungsgemäß die Schüttdichte des Sprühgranulates in Relation zum unter gleichen Sprühbedingungen sprühgetrockneten Granulat kleiner 0,95 ist, gelöst.

Dieses keramische Sprühgranulat ist erfindungsgemäß herstellbar, indem der keramische Schlicker in ein flüssiges Kühlmedium eingesprüht, vorzugsweise periodisch eingesprüht, wird, die eingefrorenen Materialien vom Kühlmedium abgetrennt und auf bekannte Weise gefriergetrocknet werden.

Dabei ist es zweckmäßig, den keramischen Schlicker in einem Winkel von  $< 90^\circ$ , vorzugsweise in einem Winkel von  $30 - 60^\circ$  einzusprühen.

Als Kühlmedium ist flüssiger Stickstoff, bzw. eine gekühlte organische Flüssigkeit, vorzugsweise trockenereisgekühltes Hexan einsetzbar. Das Einsprühen des keramischen Schlickers erfolgt zweckmäßigerweise mit einem Pumpzerstäuber oder mit einer Druckluftspritzpistole mit Reduziervorrichtung für den Druckluftstrom. Bei der Verwendung von flüssigen Stickstoff als Kühlmedium ist einer Möglichkeit der Reduzierung der Druckluft besondere Bedeutung beizubemessen, um den Stickstoffverbrauch so gering wie möglich zu halten. Ein Pumpzerstäuber ist in diesem Fall geeigneter.

Als Suspendierungsmittel für die keramischen Schlicker können Wasser oder organische Flüssigkeiten mit Festpunkten über  $-20^\circ\text{C}$ , vorzugsweise tert.-Butylalkohol, eingesetzt werden. tert.-Butylalkohol ist dabei zu bevorzugen, weil er bereits bei  $25^\circ\text{C}$  erstarrt und damit der sprühgefrorene Schlicker bei Raumtemperatur in seiner Form erhalten bleibt und bis zur Überführung in den Gefrieretrockner nicht gekühlt werden muß. Außerdem besitzt tert.-Butylalkohol einen höheren Dampfdruck bei Raumtemperatur als Wasser, wodurch der Trocknungsprozeß verkürzt wird. Der Feststoffgehalt des Schlickers ist wie bei der Sprühtrocknung üblich zu wählen. Dem Schlicker können ebenfalls übliche Preßhilfsmittel zugesetzt werden.

Die Abtrennung der eingefrorenen Materialien vom Kühlmedium erfolgt vorteilhafterweise mittels Sieb.

Die Granulatgrößenverteilung kann durch die Abmessungen der Sprühdüse variiert werden. Die Größe der entstehenden Granalien ist weiterhin abhängig vom Feststoffgehalt des versprühten Schlickers sowie vom Druck, mit dem das Einsprühen erfolgt. Beispielsweise werden bei einem Feststoffgehalt des Schlickers von 50% sowie einem Druck von  $2,2 \text{ kp/cm}^2$  folgende Granaliengrößenverteilungen ermittelt: Bei einem Sprühdüsensdurchmesser von 0,5 mm 90%  $< 400 \mu\text{m}$ ; 50%  $< 150 \mu\text{m}$ ; 10%  $< 40 \mu\text{m}$  und bei einem Sprühdüsensdurchmesser von 1 mm 90%  $< 1000 \mu\text{m}$ ; 50%  $< 400 \mu\text{m}$ ; 10%  $< 150 \mu\text{m}$ .

Bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Verfahrensparameter werden aus den keramischen Schlickern kugelförmige, staubfreie Granulate erhalten, die sich durch hervorragende Rieselfähigkeit und vollständige Zerstörbarkeit während der Preßformgebung auszeichnen. Innerhalb der Granalien tritt weder ein Dichtegradient noch eine Textur auf. Die Festigkeit der Granalien beträgt etwa 1 MPa, jedoch bleibt die Kugelform auch nach einem längeren Transport oder einer trockenen Siebklassierung in ihrer Form erhalten. Aufgrund dieser verbesserten Eigenschaften führt der Einsatz der erfindungsgemäßen Granulate zu einem verbesserten keramischen Endprodukt, was in den folgenden 3 Beispielen verdeutlicht wird.

#### Beispiel 1

Ein  $\text{Zr}(\text{OH})_4\text{-Y}(\text{OH})_3$ -Mischfällprodukt mit einem Feststoffgehalt von ca. 10 Gew.-% wurde eingefroren und gefriergetrocknet. Das Einfrieren erfolgte durch übergießen der Suspension mit flüssigem Stickstoff (Probe A) sowie durch Einsprühen der Suspension in flüssigen Stickstoff mittels Pumpzerstäuber in einem Winkel von  $60^\circ$  (Probe B). Das Trockengut, das nach dem ersten Verfahren eingefroren worden war, wurde im Anschluß an die Trocknung siebgranuliert. Das Sprühgefriergetrocknete lieferte ein sehr gut fließfähiges Granulat kugelförmiger Gestalt. Die über die unterschiedlichen Verfahren erhaltenen Granaliengrößenverteilungen wiesen folgende Werte auf:

Probe A: 90%  $< 190 \mu\text{m}$ , 50%  $< 75 \mu\text{m}$ ,  
Probe B: 90%  $< 270 \mu\text{m}$ , 50%  $< 115 \mu\text{m}$ .

Die Granulate wurden einer Kalzination bei  $750^\circ\text{C}$  unter Luft und 1 Stunde Haltezeit unterzogen, in deren Verlauf die thermische Zersetzung der Hydroxide in die entsprechenden Oxide erfolgte. Der Gehalt des  $\text{ZrO}_2$ -Pulvers an  $\text{Y}_2\text{O}_3$  betrug 9 Mol.-%. Aufgrund dieses hohen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Gehaltes liegt das  $\text{ZrO}_2$  nach der Kalzination in der kubischen Modifikation vor. Die Granulate wurden bei einem Druck von 200 MPa zu Biegestäben der Abmessungen  $7 \times 7 \times 70 \text{ mm}^3$  verpreßt und anschließend bei  $1500^\circ\text{C}$  unter Luft gesintert, dabei betrug die Aufheizgeschwindigkeit 3 K/min.

Die für die Proben A und B ermittelten Werte für die Grünlingsrohdichte, Sinterrohdichte und die 3-Punkt-Biegefestigkeit sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Grünlings- rohdichte /% th. D.	Sinter- rohdichte /% th. D.	3-Punkt-Biege- festigkeit /MPa
Probe A	40,3	87,5	$63,4 \pm 17,3$
Probe B	37,5	96,5	$105,0 \pm 24,7$

Trotz geringer Grünlingsrohddichte der Proben B erreichen diese bedeutend höhere Sinterrohddichten und Festigkeiten.

### Beispiel 2

Ein wäßriger Siliciumnitridschlicker mit einem Feststoffgehalt von 65% und einem Gehalt von je 3 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Additive wurde mit Stickstoff übergossen und das eingefrorene Material gefriergetrocknet. Das dabei verarbeitete  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver besaß eine Korngröße  $< 2,4 \mu\text{m}$  und eine spezifische Oberfläche von  $18-20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das getrocknete Gut wurde siebgranuliert (Probe A). Die erhaltenen Granalien wiesen eine schuppen- oder plättchenförmige Gestalt auf.

Ein Schlicker analoger Feststoffzusammensetzung, jedoch auf 30% verringertem Feststoffgehalt, wurde in flüssigen Stickstoff mit Hilfe eines Pumpzerstäubers in einem Winkel von  $45^\circ$  eingesprüht und im Anschluß daran gefriergetrocknet. Im Ergebnis der Trocknung entstanden kugelförmige Granalien mit Festigkeiten  $< 1 \text{ MPa}$ , die sehr gut handhabbar und fließfähig waren (Probe B).

Die Schlicker beider Probenchargen enthielten 5% Preßhilfsmittel und 0,8% Verflüssiger bezogen auf den Feststoffgehalt. Beide Granulate wurden bei einem Preßdruck von 200 MPa zu prismatischen Körpern der Abmessungen  $7 \times 7 \times 70 \text{ mm}^3$  verpreßt. Nach dem Ausheizen der Proben bei  $500^\circ\text{C}$  unter Luft und 1 h Haltezeit wurden die Proben 1 h bei  $1800^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre gesintert. Die Aufheizung erfolgte bis  $1400^\circ\text{C}$  mit 15 K/min, anschließend mit 30 K/min bis zur Sintertemperatur. Die Probestäbe befanden sich während der Sinterung in einem BN-Tiegel eingebettet in eine BN- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvermischung.

Die für die Proben A und B ermittelten Werte für die Grünlingsrohddichte, Sinterrohddichte und die 3-Punkt-Biegefestigkeit sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

	Grünlings- rohddichte /% th. D.	Sinter- rohddichte /% th. D.	3-Punkt-Biege- festigkeit /MPa
Probe A	64,7	99,1	$400 \pm 103$
Probe B	64,7	99,1	$500 \pm 55$

Überraschenderweise erreichten die Prüfkörper, hergestellt aus dem sprühgefriergetrockneten Granulat, signifikant höhere Festigkeiten als die Probenreihe A, trotz übereinstimmender Grünlings- und Sinterrohddichte.

### Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde der Einfluß des Preßhilfsmittelzusatzes auf die Eigenschaften der sprühgefriergetrockneten Granulate und der daraus hergestellten Keramikkörper untersucht. Dazu wurden zwei wäßrige SiC-Schlicker mit jeweils 40 Gew.-% Feststoffgehalt ultraschallhomogenisiert. Schlicker I wurde 1% PVA 55/02 als Preßhilfsmittel zugegeben (bezogen auf den Feststoffgehalt), Schlicker II enthielt 1% PVA 55/02 sowie zusätzlich 2,5 Gew.-% Glycerol. Als Vergleich dazu wurde ein preßhilfsmittelfreier Versatz in tert-Butylalkohol suspendiert. Dieser Schlicker hatte ebenfalls einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%.

Als Sinteradditive enthielten alle Versätze 0,5 Gew.-% Bor sowie 4 Gew.-% Kohlenstoff, der in Form von Novolak eingebracht wurde.

Alle Schlicker wurden mittels Pumpzerstäuber in flüssigen Stickstoff in einem Winkel von  $30^\circ$  eingesprüht, gefriergetrocknet und die Granulate bei einem Preßdruck von 200 MPa zu Biegestäben der Abmessungen  $7 \times 7 \times 70 \text{ mm}^3$  verpreßt. Die Granulatfestigkeit wurde an Einzelgranalien bestimmt und verglichen mit einem SiC-Sprühgranulat ohne Preßhilfsmittelzusatz.

Das Ausbrennen der Preßhilfsmittel und der Umsatz des Novolaks zu Kohlenstoff erfolgte bei  $500^\circ\text{C}$ , 2 h Haltezeit unter Stickstoffatmosphäre, wobei der Ofen mit 3 K/min aufgeheizt wurde. Die Sinterung der Probestäbe wurde nach folgendem Regime durchgeführt: Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bis  $1650^\circ\text{C}$  15 K/min. Diese Temperatur wurde 1 h gehalten, um eine homogene Verteilung der Sinteradditive über das Probenvolumen zu erreichen. Bis  $2100^\circ\text{C}$  wurde mit einer Geschwindigkeit von 8 K/min aufgeheizt. Bis zum Erreichen der Sintertemperatur von  $2300^\circ\text{C}$  betrug die Aufheizgeschwindigkeit lediglich 3 K/min. Die Sintertemperatur wurde 1 h gehalten. Als Sinteratmosphäre wurde Stickstoff gewählt. Als Tiegelmateriale diente Graphit.

Die Granalienfestigkeit der Granalien aus den Schlickern I–III sowie des Sprühgranulates und die ermittelten Werte für die Grünlingsrohddichte, Sinterrohddichte und die 3-Punkt-Biegefestigkeit der aus den Granalien hergestellten Probekörper sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

	Granalien- festigkeit /MPa	Grünlings- rohdichte /% th. D.	Sinter- rohdichte /% th. D.	3-Punkt-Biege- festigkeit /MPa	
I	0,42 ± 0,26	48,3	82,2	216 ± 29	
II	1,32 ± 0,88	49,2	81,6	213 ± 38	
III	0,73 ± 0,55	52,0	95,6	322 ± 40	10
Sprühgranulat	6,18 ± 3,34	—	—	—	

Anhand der ermittelten Werte wird sichtbar, daß sämtliche sprühgefriergetrockneten Granulate mit oder ohne Preßhilfsmittelzusätze weicher sind als sprühgranulierte. Die Granalienfestigkeitswerte der Granulate I bis III unterscheiden sich nicht signifikant, wenn der relativ große Fehler der Meßapparatur in diesem kleinen Meßbereich beachtet wird. Erkennbar ist, daß das Granulat ohne Preßhilfsmittel (III) die höchste Sinterrohdichte als auch die deutlich höchste Festigkeit erreicht. Der Zusatz geringer Mengen Preßhilfsmittel sollte nur dann erfolgen, wenn die Festigkeit des sprühgefrorenen Granulates so gering wird, daß dessen Handhabbarkeit negativ beeinflußt wird.

#### Patentansprüche

1. Sinterfähiges keramisches Sprühgranulat kugelliger Teilchenform mit einer mittleren Teilchengröße von 0,04 bis 0,4 mm, gekennzeichnet dadurch, daß die Schüttdichte des texturfreien und dichtegradientfreien Sprühgranulates im Verhältnis zum unter gleichen Sprühbedingungen sprühgetrockneten Granulat kleiner 0,95 ist.
2. Verfahren zur Herstellung des sinterfähigen keramischen Sprühgranulates, gekennzeichnet dadurch, daß der keramische Schlicker in ein flüssiges Kühlmedium eingesprüht wird, die eingefrorenen Granalien vom Kühlmedium abgetrennt und auf bekannte Weise gefriergetrocknet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß der keramische Schlicker periodisch in einem Winkel von <90°, vorzugsweise in einem Winkel von 30–60°, in das flüssige Kühlmedium eingesprüht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß der keramische Schlicker in flüssigen Stickstoff oder in eine gekühlte organische Flüssigkeit, vorzugsweise trockeneisgekühltes Hexan, eingesprüht wird.

— Leerseite —